

English Abstract
DE 3312890

?

S PN=DE 3312890

S1 1 PN=DE 3312890

?

T 1/6/ALL

1/6/1

004112076

WPI Acc No: 1984-257617/*198442*

Title Terms: COMBUST; GAS; CLEAN; PROCESS; POROUS; PELLET; METAL; OXIDE

?

T 1/7/ALL

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004112076

WPI Acc No: 1984-257617/*198442*

Combustion gas cleaning process - using porous pellets of metal oxide(s)

Patent Assignee: BOGUSLAWSKI Z (BOGU-I)

Inventor: BOGUSLAWSKI Z

Number of Countries: 022 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 3312890	A	19841011	DE 3312890	A	19830411	198442	B
WO 8404053	A	19841025	WO 84EP108	A	19840410	198444	
AU 8428225	A	19841107				198505	
EP 140944	A	19850515	EP 84901752	A	19840410	198520	
JP 60500999	W	19850704	JP 84502066	A	19840410	198533	
AU 8825030	A	19890302				198918	
IT 1180051	B	19870923				199037	
US 5000930	A	19910319	US 85740913	A	19850522	199114	

Priority Applications (No Type Date): DE 3312890 A 19830411

Cited Patents: DE 2150687; FR 1204569; FR 2051150; US 4164545; US 4201751

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3312890 A 24

WO 8404053 A G

Designated States (National): AU BR DK FI HU JP MC NO RO SU US

Designated States (Regional): AT BE CH FR GB LU NL SE

EP 140944 A G

Designated States (Regional): AT BE CH FR GB LI LU NL SE

Abstract (Basic): DE 3312890 A

Sulphur dioxide, sulphur trioxide, nitrogen oxides and carbon monoxide are removed from combustion gases, e.g. from domestic heating and i.c. engines, by passing the gases through a bed of high porosity pellets contg. metal oxides as active components as well as manganese dioxide, when nitrogen

oxides are present, so that the gaseous impurities are separated by the metal oxides.

ADVANTAGE - All impurities in the gases can be removed in a single process step, the metal oxides acting as oxidants or catalysts for gaseous impurity removal and the porous pellets acting as a filter medium for solid impurity removal. The process is useful for both large and small scale combustion gas-producing units.

Abstract (Equivalent): US 5000930 A

Sulphur, nitrogen and carbon oxides are removed from combustion gases by contacting the gases with a pellet compsn. comprising MnO₂, 35-75 wt.% sand and 5-10 wt.% cement or 3-5 wt.% kaolin or their combination. Pref. comosn. also includes K chlorate.

ADVANTAGE - Process is esp. used for purifying combustion gases from domestic heating units, internal combustion engines etc. (7pp)

Derwent Class: E36; H06; J01; Q51; Q73

International Patent Class (Additional): B01D-053/34; F01N-003/08;
F23J-015/00

?

DialUnits

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3312890 A1

⑯ Int. CL 3:
B01D 53/34

⑯ Aktenzeichen: P 3312 890.1
⑯ Anmeldetag: 11. 4. 83
⑯ Offenlegungstag: 11. 10. 84

⑯ Anmelder:
Boguslawski, Zbigniew, Dr., 6078 Neu-Isenburg, DE

⑯ Erfinder:
gleich Anmelder

⑯ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:
DE-OS 27 09 064
DE-OS 23 48 295

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus beispielsweise Haushaltshitzungen, Verbrennungsmotoren oder dgl. Feuerungen

Verfahren zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus Haushaltshitzungen, Verbrennungsmotoren und dgl., Kleinfeuerungen von ihren oxidischen Schwefel- und Stickstoffverunreinigungen mit Hilfe einer die Verunreinigungen chemisch bindenden Masse, bei dem das Verbrennungsgas durch ein Haufwerk von Metalloxiden als aktive Masse sowie Braunstein (MnO_2) enthaltenden Pellets hoher Porosität geleitet und hierbei die Verunreinigungen an den Metalloxiden abgeschieden werden. Zur Behandlung von mit hoher Temperatur von etwa 500°C und mehr anfallenden Verbrennungsgasen, beispielsweise der auf der Hochtemperatursseite von Kraftwerken oder am Kühler eines Kraftfahrzeugmotors abgezogenen Abgase enthalten die Pellets einen Anteil von 3-8 Gew.-%, vorteilhaft 4-6 Gew.-% Kohlenstaub sowie 5-15 Gew.-%, vorteilhaft 8-13,5 Gew.-% Eisen-III-Oxid enthalten, während die Pellets zur Reinigung von in einer niedrigen Temperatur von etwa 120 bis 300°C anfallenden Verbrennungsgasen, beispielsweise der Abgase aus Haushaltshitzungen Kaliumchlorat und/oder Wasserstoffperoxid in einer Menge zwischen 3 und 8 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 4 und 5,6 Gew.-% als Oxidationsmittel enthalten. Die aktive Masse weist 15-40, vorgezugsweise 25-35 Gew.-% Schlecke, Flugasche oder Flugasche auf.

DE 3312890 A1

33 12090

BG 6012

- 2 -

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus beispielsweise Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren oder dergl. Feuерungen von Schweißdioxid, Schwefeltrioxid, Stickoxiden und Kohlenmonoxid mit Hilfe einer die Verunreinigungen chemisch bindenden Masse, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrennungsgas durch ein Haufwerk von Metalloxide als aktive Masse 10 sowie im Falle der Anwesenheit von Stickoxiden Braunstein (MnO₂) enthaltenden Pellets hoher Porosität geleitet und hierbei die Verunreinigungen an den Metalloxiden abgeschieden werden.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets zur Behandlung von mit hoher Temperatur von etwa 500°C und mehr anfallenden Verbrennungsgasen, beispielsweise die auf der Hochtemperatursseite von Kraftwerken oder am Krümmer eines Kraftfahrzeugmotors abgezogenen Abgase einen Anteil von 3 - 8 Gew.-%, vorteilhaft 4 - 6 Gew.-% Kohlenstaub sowie 5 - 15 Gew.-%, vorteilhaft 8 - 13,5 Gew.-% Eisen-III-Oxid enthalten.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets zur Reinigung von in einer niedrigen Temperatur von etwa 120 bis 300 °C anfallenden Verbrennungsgase, beispielsweise der Abgase aus Haushaltsheizungen im Falle der Anwesenheit von Stickoxiden Kaliumchlorat und/oder 25 Wasserstoffperoxid in einer Menge zwischen 3 und 8 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 4 und 5,5 Gew.-% als Oxidationsmittel enthalten.

11.01.000

0012000

b
- 8 -

BG 6012

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel an sich bekannte Stabilisierungsmittel, beispielsweise Barbitursäure oder Harnsäure enthalten.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsmittel in flüssiger Form durch Tränken der Pellets aufgebracht werden.

10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets als metallocidischen Anteil der Masse die Rückstände aus Verbrennungsprozessen und metallurgischen Verarbeitungsprozessen, wie Schläcken, Flugasche und/oder Flugstaub, in einer Menge zwischen 15 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.% enthalten.

15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Herstellung feucht anfallenden Rückstände vor dem Einsatz während einer Stunde bei 800 – 850°C geglüht werden.

20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse eine spezifische katalytische Oberfläche von 5,0 – 28,5 m², ein Porenvolumen von 0,1 – 0,25 cm³/g und einen Poredurchmesser von 200 – 1000 Å aufweist.

25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse Metallocide in einer Menge zwischen

3.5 12090

BG 6012

3

-A-

15 und 65 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 45 und 55 Gew.-% bei einem Anteil von Alkali- und Erdalkalimetalloxiden von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 16 Gew.-% enthält.

- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse Sand einer Korngröße unter 2 mm, vorzugsweise unter 1 mm in einer Menge zwischen 35 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 45 und 60 Gew.-% sowie erforderlichenfalls zum Zwecke der Erzielung einer ausreichenden Palletfestigkeit Zement in einer Menge zwischen 5 und 10 Gew.-% und/oder Kaolin in einer Menge zwischen 3 und 5 Gew.-% enthält, wobei die Pellets – im Falle der Zementzugabe – bei 100° C getrocknet oder – im Falle der Kaolinzugabe – bei 800 bis 850° C geglüht werden.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets eine quasikugelige Form und eine Korngröße zwischen 2 und 10 mm bei einer Raumverfüllung des Haufwerks von etwa 60% aufweisen.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid im Gas durch Oxidierung eines entsprechenden Anteils des im Gas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid auf äquimolare Mengen eingestellt wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase vor Einleitung in das Pellethaufwerk auf einen an der Sättigungsgrenze liegenden Wasserdampfgehalt, mindestens jedoch auf eine relative Luftfeuchtigkeit von 10% eingestellt werden.

00.12.000

BG 6012

4

- 8 -

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des Wasserdampfgehalts durch Zugabe von Wasser und/oder Kühlung des Verbrennungsgases auf eine der Sättigungsgrenze an Wasserdampf entsprechende Temperatur erfolgt.

5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Rauchgase mit Hilfe eines Ventilators abgezogen werden, wobei die Ventilatorleistung in Abhängigkeit von der Abgas-temperatur gesteuert wird.

10

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die anfallende, im wesentlichen aus Sulfiten/Sulfaten bzw. Nitriten/Nitraten bestehende Masse zu Schwefel- bzw. Salpetersäure aufgearbeitet wird.

15

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse im Gegenstrom zum Verbrennungsgas geführt, nach Erreichen der Maximalen Temperatur zum Zwecke der Rückgewinnung der Wärme ausgetragen und danach im Umlauf wiederum in den Reinigungsprozeß eingeführt wird.

18. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 17, gekennzeichnet durch einen Kaminauflatz bzw. Kaminvorsatz mit zwei Kammern, von denen die eine der Aufnahme des Absorptionsmittels und die andere als Umlenkkammer für die Rauchgase dient und die mittels eines Siebbodens miteinander verbunden sind.

551289U

BG 6012

5
- 8 -

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlenkammer aus einem Ringkanal und einem Verteilerraum besteht, in den die Rauchgase aus dem Ringkanal in radiauer Richtung gelenkt geführt werden, wobei in dem Verteilerraum Umlenkbleche vorgesehen sind, durch die der Rauchgasstrom unter Verringerung des Strömungsquerschnittes zu dem Siebboden gelenkt werden.

15

10

15

20

25

03-14050

EYER & LINSER PATENTANWÄLTE BG 6012

PATENTANWÄLTE: DIPL.-ING. ECKHARDT EYER + PHYSIKER HEINZ LINSER

6

ROBERT-BOSCH-STR.12A
D-6072 DREIEICH

Anmelder:
Dr. Zbigniew Boguslawski
Frankfurter Straße 167
6078 Neu Isenburg

Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Verbrennungsgasen
aus beispielsweise Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren
oder dergl. Feuerungen



331289U

BG 6012

- 7 -

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus beispielsweise Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren oder dergl. Feuerungen von Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Stickoxiden und 10 Kohlenmonoxid mit Hilfe einer die Verunreinigungen chemisch umsetzenden und bindenden Masse.

Es ist bekannt, daß von den für die Energieversorgung benötigten fossilen Brennstoffen mehr als die Hälfte im Haushalt und im Transportwesen eingesetzt werden, so daß entsprechend von den in die Atmosphäre aus 15 diesen Quellen abgegebenen Immissionen zu mehr als der Hälfte in den privaten Haushalten und im Transportwesen, insbesondere Kraftfahrzeugverkehr ihren Ursprung haben. Die Verunreinigung der Luft durch die Vielzahl der privaten Haushalte und Kraftfahrzeuge bzw. deren Verhinderung 20 ist daher ein drängendes, bisher völlig ungelöstes Problem, zumal die zur Minderung der SO₂- und NO_x-Emissionen in großen und mittleren Feuerungsanlagen, wie insbesondere großen und mittleren Kraftwerken eingesetzten Methoden wegen der erforderlichen Anlagen und Betriebsmittel für die hier 25 in Rede stehenden Anwendungen unbrauchbar sind. Darüberhinaus werden von den bezeichneten Kleinfeuerungen, insbesondere von den etwa 30 Mio in der Bundesrepublik zugelassenen Kraftfahrzeugen der wesentliche Teil der als besonders giftig geltenden Kohlenmonoxid-Verunreinigungen emittiert.

S 9 12 0.00

BG 6012

-- 8 --

Nach den vorliegenden Erhebungen kann davon ausgegangen werden, daß die zu beachtende Luftverschmutzung zu etwa 35% durch Industriefeuerungen, zu etwa 25% von Haushaltshoizungen und zu etwa 40% vom Kraftfahrzeugverkehr verursacht werden, wobei sich der Anteil des
 5 Kraftfahrzeugverkehrs an der Gesamtemission etwa wie folgt darstellt:

Schadstoff	Gesamtemission (Mio t)	Emission durch Kfz (Mio t)	Anteil	
			(Mio t)	(%)
CO	35,7	33,0	98,0	
CmHn	7,7	3,5	45,0	
NOx	7,35	3,15	43,0	
SOx	3,5	0,35	2,5	

15

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich in Verbindung mit den genannten Globalzahlen über die Anteile der einzelnen Sparten an der Gesamtemission, daß bei der Reinigung von Abgasen der Industrie und der
 20 Haushalte Kohlenmonoxid praktisch unbedeutet bleiben kann, daß weiterhin bei der Reinigung der Abgase aus Hausbrand die besonders schwer erfaßbaren Stickoxide vernachlässigt werden können, während die insbesondere in jüngster Zeit stark in die Diskussion gekommenen Schwefeldioxid-Verunreinigungen etwa je zur Hälfte den Haushaltshabgassen und den
 25 Industrieabgasen zugerechnet werden müssen.

331289U

IK: 6012

-- 9 --

Der vorliegenden Erfindung liegt als Aufgabe die Schaffung eines Verfahrens zur Reinigung von Rauch-, Verbrennungs- und Prozeßgasen zugrunde, mit dessen Hilfe insbesondere die stark schädigenden Schwefeldioxid-, Schwefeltrioxid- und Kohlenmonoxid-Verunreinigungen sowie 5 Stickoxide abgeschieden werden können und das einen wirtschaftlichen Einsatz nicht nur in Großanlagen sondern auch in Kleinstanlagen erlaubt und somit eine Reinigung der in Haushaltshitzungen, Kraftfahrzeugen und dergl. Kleinfeuerungen anfallenden Abgase unter wirtschaftlichen Bedingungen ermöglicht. Die Erfindung besteht darin, daß das Verbrennungsgas 10 durch ein Haufwerk von Metalloxide als aktive Masse sowie im Falle der Anwesenheit von Stickoxiden Braunstein (MnO_2) enthaltenden Pellets hoher Porosität geleitet und hierbei die Verunreinigungen an den Metalloxiden abgeschieden werden.

15 Durch die Erfindung ist ein Verfahren geschaffen, durch das mit Hilfe einer Spezialreinigungsmasse (Moxid) die in den Verbrennungsgasen enthaltenen Verunreinigungen in eine Form gebracht werden, in der eine Bindung an Metalloxide oder eine Entgiftung des Schadstoffes möglich ist, so daß insgesamt in einem einzigen Verfahrensgang eine weitestgehende Befreiung 20 der Verbrennungsgase von ihren schädlichen bzw. giftigen gasförmigen Verunreinigungen erzielt wird. Hierbei dient das Braunstein, je nach Art der Verfahrensführung bzw. Temperatur der anfallenden Gase entweder als direktes Oxidationsmittel für die Stickoxide nach der bei über $500^{\circ}C$ umkehrbaren Dissoziierungsreaktion

25 $4 MnO_2 \rightleftharpoons 2 Mn_2O_3 + O_2$
wobei in Anwesenheit von Sauerstoff im Überschuß das Braunstein lediglich

BG 6012

- 10 -

als "Zwischenträger" wirkt in dem Sinne, daß der abgegebene Sauerstoff unmittelbar aus dem Verbrennungsgas wieder aufgenommen und damit das Braunstein regeneriert wird. Im anderen Falle, d.h. insbesondere bei niedrigen Gastemperaturen wirkt das Braunstein als Quasi-Katalysator zur Bereitstellung einer hohen Sauerstoffkonzentration nahe den aktiven Zentren der aktiven Masse oder als "echter" Katalysator zur Beschleunigung der Umwandlungs- und Oxidierungsreaktion. Hierbei wird insbesondere das Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid im Gas durch Oxidierung eines entsprechenden Anteils des im Gas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid auf äquimolare Mengen eingestellt, so daß der Anteil an Stickoxidverunreinigungen im Verbrennungsgas massenchemisch der Verbindung N₂O₃ entspricht und hierdurch im Ergebnis eine direkte und vollständige chemische Bindung auch der Stickoxidverunreinigung erzielt wird. Die hohe Porosität des Moxid bewirkt weiterhin eine Filterwirkung gegenüber feinsten physikalischen Verunreinigungen, beispielsweise Schwermetalloxiden, wie Bleioxid aus Kraftfahrzeugabgasen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Verfahrens der Erfindung besteht auch darin, daß alle wesentlichen Verunreinigungen in einer Verfahrensstufe erfaßt werden, so daß unter vertretbar geringem Kostenaufwand eine Reinigung auch von Verbrennungsgasen aus Kleinanlagen, wie Haushaltsheizungen, Kraftfahrzeugen oder dergl. möglich ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die Pellets zur Behandlung von mit hoher Temperatur von etwa 500°C und mehr anfallenden Verbrennungsgasen, beispielsweise die auf der Hochtemperaturseite von Kraftwerken oder am Krümmer eines - gegebenenfalls wärmeisolierten -

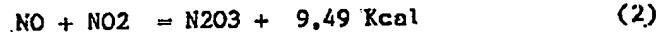
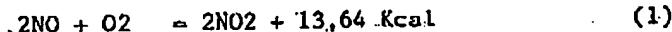
331289U

BK: 6012

- 11 -

Kraftfahrzeugmotors abgezogenen Abgase einen Anteil von 3--8 Gew.-%, vorteilhaft 4--6 Gew.-% Kohlenstaub sowie 5--15 Gew.-%, vorteilhaft 8--13,5 Gew.-% Eisen-III-Oxid. In diesem Falle wirkt das in der Reinigungsmasse enthaltene Braunstein als Oxidationsmittel nach der

5 Gleichung



mit dem Ergebnis der Abscheidung der Stickoxide an dem Metallocid nach der

10 Gleichung



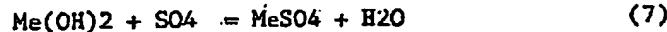
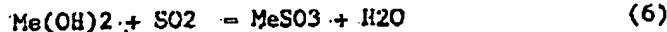
während das Kohlenmonoxid aufgrund der Anwesenheit von Kohlenstoff im Überschuss (Boudouard-Reaktion) einerseits und der Katalysatorwirkung des Eisen-III-Oxids andererseits entsprechend den Reaktionen

15



umgesetzt und die Schwefeloxid an dem Metallocid nach den Gleichungen

20



gebunden werden, wobei das CO_2 in die Atmosphäre entweicht.

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Pellets zur Reinigung von in einer niedrigen Temperatur von etwa 120 bis 300 °C

BG 6012

- 12 -

anfallenden Verbrennungsgase, beispielsweise der Abgase aus Haushaltstheizungen Kaliumchlorat und/oder Wasserstoffperoxid in einer Menge zwischen 3 und 8 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 4 und 5,5 Gew.-% als Oxidationsmittel. In diesem Falle dient das in der Moxid enthaltene Braunstein nicht als 5 Oxidationsmittel sondern als selbst massenchemisch nicht an der Reaktion beteiligter Katalysator, während das Kaliumchlorat bzw. Wasserstoffperoxid die Funktion des Oxidationsmittels übernehmen. Die Anwesenheit des Katalysators bewirkt jedoch eine erhebliche Erniedrigung der Temperatur der Sauerstoffabspaltung des Oxidationsmittels, insbesondere des Kaliumchlorats, wodurch die Entstehung von möglicherweise explosivem Kaliumperchlorat verhindert ist. Zum Einsatz kommen hierbei vorteilhaft 1 Teil Braunstein pro 10 Teilen Kaliumchlorat bei Behandlung von Gasen mit einer Temperatur von weniger als 500°C und 1 Teil Braunstein je 20 Teile Kaliumchlorat bei Behandlung von Gasen über 120°C bis etwa 300°C. Es wird 10 weiterhin vorteilhaft bei Einsatz von Wasserstoffperoxid dessen Stabilität durch Zugabe von Stabilisierungsmitteln, insbesondere Barbitur- oder 15 Harnsäure verbessert.

Die vorstehenden Erläuterungen zeigen die maßgeblichen technischen und 20 wirtschaftlichen Vorteile des erfundungsgemüßen Verfahrens. Nachdem - wie eingangs festgestellt - bei der Reinigung der Abgase aus Haushaltstheizungen in einer Vielzahl von Fällen die Stickoxide vernachlässigt bis unberücksichtigt gelassen werden können, genügt in diesen Fällen die Anwendung der Alternative der Niederltemperatur-Reinigung sogar ohne 25 Einsatz der Oxidationsmittel Kaliumchlorat und Wasserstoffperoxid, was die Anwendung des Verfahrens im Haushaltsbereich wesentlich vereinfacht.

S 5 1 Z O J U

BG 6012

- 13 -

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Pellets als aktive Masse die Rückstände aus Verbrennungsprozessen und metallurgischen Verarbeitungsprozessen, wie Schlacken, Flugasche und/oder Flugstaub. Es handelt sich bei diesen Massen zum überwiegig nicht oder nur 5 schwer verwertbare und damit außerordentlich preiswerte Abfallprodukte, die für einen großen Teil der hier im Redc stehenden Anwendungsfälle eine hervorragend geeignete Basis darstellen aufgrund ihres hohen Gehaltes an Metalloxiden bei geringem Anteil an Alkali- und an Erdalkalimetalloxiden, sowie ihres Gehaltes an Eisen-III-Oxid und feinstäubiger Kohle, so daß die 10 Flugaschen oder Flugstäube häufig sogar in der anfallenden Zusammensetzung eingesetzt werden können. Soweit erforderlich kann das vorgefundene Material jedoch ohne weiteres durch entsprechende Zusätze auf die erforderliche optimale Zusammensetzung gebracht werden. Sofern die Materialien leicht anfallen werden sie zweckmäßig vor dem Einsatz während einer Stunde bei 800 15 - 850°C geglüht. Insgesamt wird die aktive Masse zweckmäßig auf einen Anteil von 15 - 40, vorzugsweise 25 - 35 Gew.-% Flugasche und einen Anteil von 3 - 8 Gew.-% feinstäubiger Kohle, bezogen auf die in der Masse enthaltene Flugasche eingestellt, wobei die Pellets zweckmäßig Metalloxide in einer Menge zwischen 15 und 65 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 45 und 55 20 Gew.-% -- davon 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 13,5 Gew.% Eisen-III-Oxid -- bei einem Anteil von Alkali- und Erdalkalimetalloxiden von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 6 und 8 Gew.-% enthalten. Die Einhaltung eines niedrigen Gehaltes an Alkali- und Erdalkali-Metalloxiden empfiehlt sich insbesondere in den Fällen, in denen eine Aufarbeitung der anfallenden mit 25 Schadstoffen beladenen Masse im Redc steht im Hinblick auf die hohe Dissoziationsenergie, die die Abspaltung der Säurereste von diesen Metallen

BG 6012

-- 14 --

im Vergleich zu den Metallen der höheren Gruppen des periodischen Systems verschwert.

Die pelletisierte Reinigungsmasse weist zweckmäßig eine spezifische 5 katalytische Oberfläche von 5,0 - 28,5 m², vorzugsweise 17,5 - 22,0 m²/g und ein Porenvolumen von 0,1 - 0,25 cm³/g bei einem Porendurchmesser von 200 - 1000 Å auf, welche - hohe - Porosität durch Zugabe von Sand, die Pellets Sand einer Körngröße unter 2 mm, vorzugsweise unter 1 mm in einer Menge zwischen 35 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 45 und 60 Gew.-% erzielt 10 werden kann. Gegebenenfalls kann zum Zwecke der Erzielung einer ausreichenden Pelletfestigkeit darüberhinaus die Zugabe von Zement in einer Menge zwischen 5 und 10 Gew.% oder Kaolin in einer Menge zwischen 3 und 5 Gew.% erforderlich werden, in welchem Falle die Pellets zweckmäßig - im Falle der Zementzugabe - bei etwa 100°C getrocknet, bzw. - im Falle der 15 Kaolinzugabe - zwischen 800 und 850°C geglüht werden.

Es wird vorteilhaft das Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid im Gas durch Oxidierung eines entsprechenden Anteils des im Gas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid auf äquimolare Mengen eingestellt, so daß der Anteil an Stickoxidverunreinigungen im Verbrennungsgas massenchemisch der Verbindung N₂O₃ entspricht und hierdurch im Ergebnis eine direkte und vollständige chemische Bindung auch der Stickoxid-Verunreinigungen erzielt wird. Es werden schließlich vorteilhaft die Gase vor Einfüllung in das Pelletbaufwerk auf einen an der Sättigungsgrenze liegenden 20 Wasserdampfgehalt eingestellt, mindestens jedoch auf einen Anteil von 10 Vol.-% bei einem bei einer Temperatur über 120°C durchgeföhrten Reinigungs- 25

BG 6012

- 15 -

prozeß, wobei die Einstellung des Wasserdampfgehalts durch Zugabe von Wasser und/oder Kühlung des Rauchgases auf eine entsprechende Temperatur erfolgt.

Es wird zweckmäßig die pelotisierte Reinigungsmasse in den Fällen, in denen die Reinigung von Verbrennungsgasen mit hoher, über 500°C betragender Temperatur in Rede steht, im Gegenstrom zum Verbrennungsgas geführt, nach Erreichen der maximalen Temperatur zum Zwecke der Rückgewinnung der Wärme ausgetragen und nach ihrer Abkühlung wiederum im Umlauf in den Reinigungsprozeß eingeführt.

10

In Anwendung des Verfahrens der Erfindung werden zweckmäßig in Haushaltsfeuerungen die Rauchgase mit Hilfe eines Ventilators abgezogen, wobei die Ventilatorleistung in Abhängigkeit von der Abgastemperatur gesteuert wird derart, daß bei sinkender Abgastemperatur die Ventilatorleistung verringert und bei ansteigender Temperatur die Leistung erhöht wird. Die anfallende, im wesentlichen aus Sulfaten/Sulfaten bzw. Nitriten/Nitraten bestehende Masse kann zu Schwefel- bzw. Salpetersäure aufgearbeitet werden.

20

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung besteht aus einem Kaminulsatz bzw. Kaminvorsatz mit zwei Kamern, von denen die eine der Aufnahme des Absorptionsmittels und die andere als Umlenkkammer für die Rauchgase dient und die mittels eines Siebbodens miteinander verbunden sind, wobei die Umlenkkammer aus einem Ringkanal und einem Verteilerraum besteht, in den die Rauchgase aus dem Ringkanal in radialer Richtung gelenkt geführt werden, wobei in dem Verteilerraum Umlenkk-

BG 6012

- 16 -

bleche vorgesehen sind, durch die der Rauchgasstrom unter Verringerung des Strömungsquerschnittes zu dem Siebboden gelenkt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einiger Beispiele sowie der 5 beigefügten Zeichnung erläutert.

Der in der Zeichnung schematisch dargestellte Kaminaufsatz für Haushalts- bzw. Kleinfeuerungen besteht aus dem Gestell 1 mit Putzklappen 2, das den Einlaßraum 3 für das Rauchgas umschließt und einen 10 Wasserbehälter 4 enthält, aus dem das Rauchgas beim Durchströmen des Einlaßraumes mit Wasser befrachtet wird. Der Einlaßraum ist mit einer ringförmigen Umlenkkammer 5 verbunden, deren Innenwandung 6 mit Durchströmöffnungen versehen ist, die die Umlenkkammer 5 mit einem Verteilerraum 7 verbinden. Der als Umlenkkammer dienende Ringkanal umgibt den 15 Verteilerraum in gleicher Ebene so daß die Rauchgase aus dem Ringkanal in radialer Richtung gelenkt geführt werden, wobei in dem Verteilerraum 7 Umlenkbleche 9 vorgesehen sind, durch die der Rauchgasstrom unter Verringerung des Strömungsquerschnittes zu einem Siebboden 10 gelenkt werden, durch den hindurch die Rauchgase in den mit Pellets gefüllten Reaktionsraum 20 11 übertreten. Am oberen Ende des Reaktionsraumes befinden sich ein Ventilator 12 und ein Kontaktthermometer 13, mit deren Hilfe der Zug des Schornsteines in Abhängigkeit von der Abgastemperatur gesteuert wird derart, daß bei sinkender Abgastemperatur die Ventilatorleistung verringert und bei ansteigender Temperatur die Leistung erhöht wird.

SOFZOU

BG 6012

- 17 -

Beispiel 1:

10 In einem Haushalt wird täglich ca. 50 kg Kohle zu Heizzwecken verbrannt. 5 Die Rauchgase weisen am Kamineingang eine Temperatur von 120 – 160° C und folgende gemittelte Zusammensetzung auf:

5.460 l (CO₂ + CO)
 – 1 092 l O₂
 – 26 208 l N₂ und
 – 1 000 mg SO₂/Bm³
 – 480 mg NO_x/Bm³

10

15 Die Gase werden mit Wasser gesättigt. Gemittelt ist der Durchfluß der Rauchgase wie folgt: 1 365 l/h. Als eine auf einen Jahresbedarf abgestimmte Reinigungsmasse für diese, Stickoxide enthaltenden Gase werden Pellets mit etwa der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

15

Feinsand	– 65,3 kg	– 44,3 Gew.-%
Flugasche	– 31,2 kg	– 21,2 Gew.-%
Bindungsmittel	– 10,0 kg	– 6,8 Gew.-%
Oxidationsmasse	– 40,8 kg	– 27,7 Gew.-%
Zusammen	– 147,3 kg	– 120 l

20

20 Aus Sicherheitsgründen wird die Reinigungsmasse in Form von Teilmassen eingesetzt, und zwar einerseits einer Absorptionsmasse aus Sand, Flugasche und Bindungsmittel und einer Oxidationsmasse aus Kaliumchlorat und Braunkohle, die als Vorprodukt gesondert mit Feinsand und Bindungsmittel 25 pelletiert wird. Hierbei wird die Absorptionsmasse in einer für einen

25

BG 6012

- 18 -

Jahresbedarf ausreichenden Menge, die Oxidationsmasse in einer für einen kürzeren Zeitraum, beispielsweise einen Monat bestimmte Menge (auswechselbar) eingesetzt. In diesem Falle besteht die Oxidationsmasse (für einen Monatsbedarf) aus 1,22 kg Kaliumchlorat, 0,13 kg Braunstein, 1,7 kg Feinsand und 0,35 kg Bindemittel (insgesamt 3,4 kg entsprechend 2,75 l). Für Feuerungen mit Abgastemperaturen mit 120 - 500°C wird Reinigungs- bzw. Oxidationsmasse der vorstehend wiedergegebenen Zusammensetzung oder alternativ Oxidationsmasse aus 1 Teil Braunstein, 1 Teil Harn- und/oder Barbitursäure und 2 Teilen Wasserstoffperoxid (bezogen auf 100%) eingesetzt.

5 In diesem Fall werden die Feststoffe während der Pelletisierung zugegeben und das Peroxid durch Tränken aufgebracht. Zur Reinigung von Gasen mit über 10 500°C kommt reines Braunstein zum Einsatz. Falls eine Stickoxidbeseitigung nicht erforderlich ist, kann der Einsatz von Oxidationsmasse entfallen und durch den Einsatz einer entsprechenden Menge von Metolloxidmasse ersetzt werden.

15

Die vorstehend als Alternative 1 beschriebene Reinigungsmaße arbeitet ca. 360 Tage (= 1 Jahr). Es werden in dieser Zeit ca. 5,65 kg Stickoxide und 12,0 kg Schwefeldioxid chemisch gebunden. Die Reinigungsmaße enthält also 20 10 Gew.-% gebundenes Schwefeldioxid und ca. 4,5 Gew.-% gebundenes NOx. Sie kann unter Umständen zu Schwefel- und Salpetersäure aufgearbeitet werden.

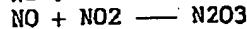
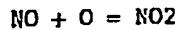
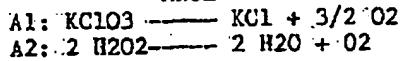
Die Rauchgase enthalten nach der Reinigung 5-10 mg SO₂/Bm³ und 12 mg NOx/Bm³. Die Reinigung erfolgt nach dem nachfolgend wiedergegebenen 25 Reinigungs-Diagramm:

BG 6012

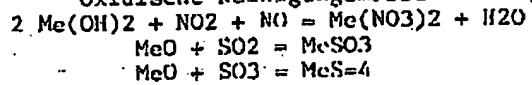
-- 19 --

Ofen

5

Aktivierte OxidationMnO₂

10

Oxidische Reinigungsmasse

15

Beispiel 2

Ein Personenkraftfahrzeug mit einem Brennstoffverbrauch von 10 Kg/100 km setzt etwa 108,3 Nm³ Abgase mit einer Temperatur zwischen 500 und 600°C und einer Zusammensetzung von 17,8 Nm³ Kohlenoxid (davon 4 – 6 Vol.% CO), 18,0 Nm³ Wasserstoff, 5,5 Nm³ Sauerstoff und 67,0 Nm³ Stickstoff frei. Der Stickoxidgehalt beträgt 180 bis 285 mg/Nm³ und der Stickstoffdioxidgehalt 150 – 355 mg/Nm³. Als Oxidationsmittel für die Stickoxide wird aufgrund der hohen anzunehmenden Abgastemperaturen reiner Braumstein eingesetzt. Die Reinigungsmasse weist die folgende Zusammensetzung auf.

BG 6012

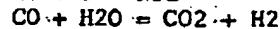
- 20 -

	Feinsand	- 5 500 g	- 51,44Gew.-%
	Flugasche	- 2 600 g	- 24,3 Gew.-%
	Bindungsmittel	- 1 100 g	- 10,2 Gew.-%
5	Brau Steinmasse	- 1 500 g	- 14,1 Gew.-%
	Zusammen	- 10 700 g	- 8,5 L

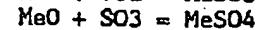
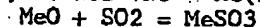
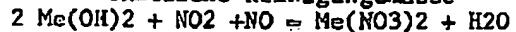
Die Reinigungsmasse arbeitet 5 000 km. Es werden in dieser Zeit etwa 1,26 kg Stickoxide und 1,37 kg Schwefeldioxid gebunden. Die anfallende 10 Reinigungsmasse enthält somit etwa 20 Gew.-% gebundene Schadstoffe und kann zu Schwefel- und Salpetersäure aufgearbeitet werden. Die Reinigung erfolgt nach dem nachfolgend wiedergegebenen Reinigungs-Diagramm:

Reichweite: 5 000km

15

VerbrennungskammerMnO₂-Aktivierung, Eisenoxid

20

Oxidische Reinigungsmasse

25

0014070

BG 6012

- 21 -

Beispiel 3:

Ein Kohlekraftwerk gibt in die Atmosphäre 1.250.000 Nm³/h Abgase mit 650 mg SO₂/Nm³ und 450 mg NO_x/Nm³ als Schadstoffe ab. Die Reinigung erfolgt auf der Hochtemperaturseite bei etwa 550° C. Es wird Absorptionsmasse derselben prozentualen Zusammensetzung wie in Beispiel 2 eingesetzt. Die Braunstein-Masse arbeitet ca. 30 Tage (= 1 Monat) im Jahr.

10 Es werden insgesamt 585 t SO₂ und 405 t NO_x absorbiert.

Die Mengenzusammensetzung der Reinigungs-Masse ist wie folgt:

	- Sand	- 2.760,00 t	(= 51,7 Gew.-%)
15	- Flugasche	- 1.300,00 t	(= 24,2 Gew.-%)
	- Bindungsmittel	- 550,00 t	(= 9,8 Gew.-%)
	- Braunstein	- 760,00 t	(= 14,6 Gew.-%)
	Zusammen	- 5.366,25 t	= ca. 4.500 m ³

20

Die Reinigungs-Masse kann zu Schwefel- und Salpetersäure aufgearbeitet werden. Die Rauchgase nach der Reinigung enthalten ca. 12,5 mg SO₂/Bm³ und ca. 15,0 mg NO_x/Bm³.

25 Der CO₂-Gehalt der Abfallgase stört den Vorgang der Schadstoffbindung nicht, eine CO₂-Bindung tritt nur in geringem Umfang ein.

BG 6012

- 22 -

Beispiel 4

5 Eine Kohleveredelungsanlage mit einer Leistung von 1000 t Kohle pro Tag produziert etwa 100 000 Nm³/h Reaktionsgas, das nach der Schlackeabscheidung noch eine Temperatur von etwa 780°C aufweist. Die im Gegenstrom zum Reaktionsgas geführte Reinigungsmasse wird mit etwa 780°C aus der Reaktionszone ausgetragen und in einem Luftstrom gekühlt. Die Abkühlung der Pellets erfolgt bis auf eine Temperatur von ca. 180°C. Die rückzugewinnende Wärme 10 beträgt .

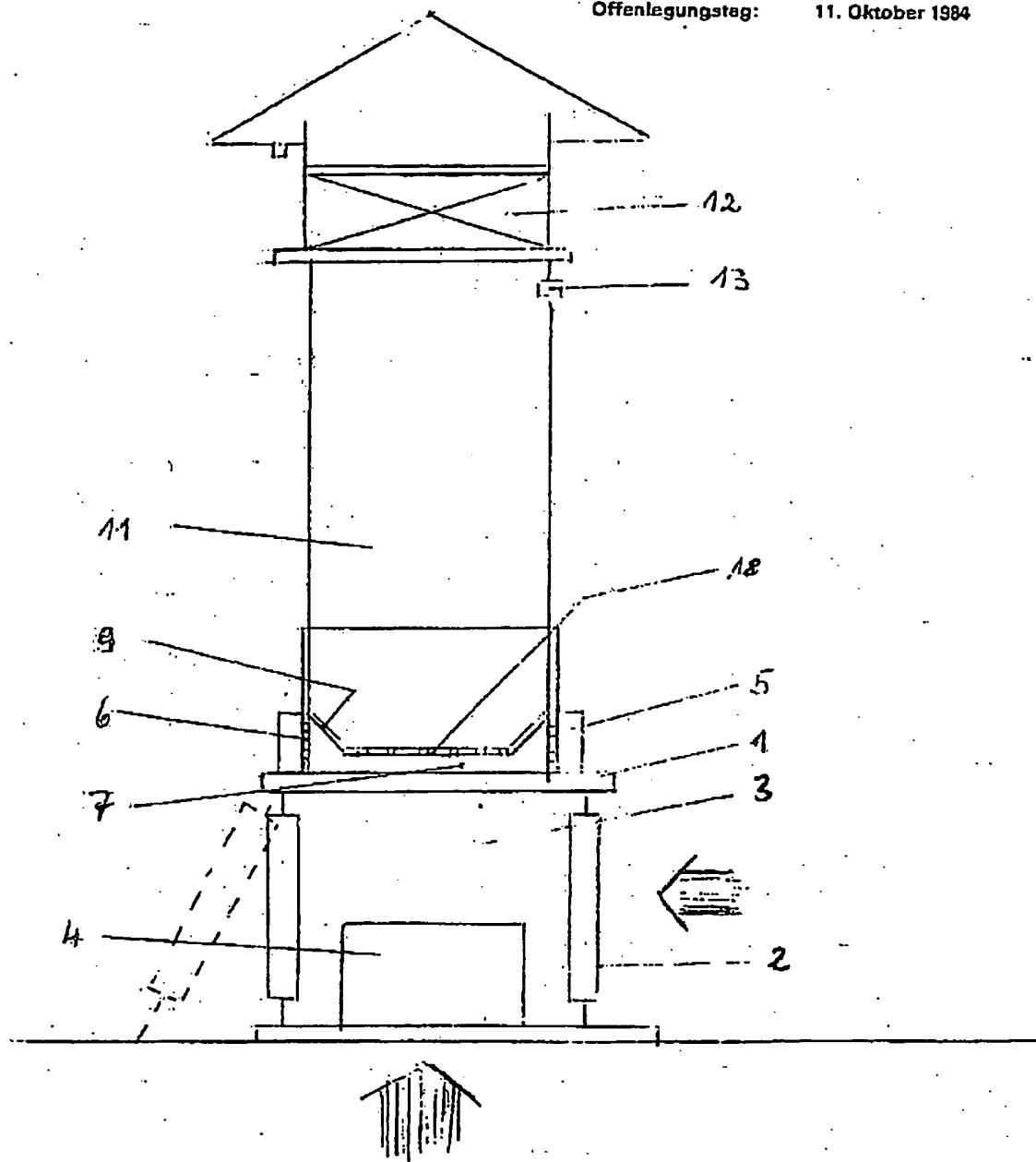
$$E = 100\ 000 \text{ (Nm}^3\text{)} \times 1,30 \text{ (kg/Nm}^3\text{)} \times 0,25 \text{ (kcal/kg*}^{\circ}\text{C)} \times 600 \text{ (dT)} \\ = 19\ 500\ 000 \text{ kcal (pro Stunde).}$$

15

20

25

Nummer: 33 12 890
Int. Cl.9: B 01 D 53/34
Anmeldetag: 11. April 1983
Offenlegungstag: 11. Oktober 1984



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.